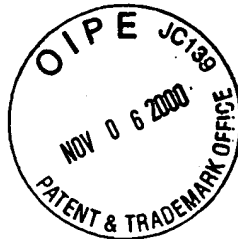


35.G2647



8/17
31 4/11/00
E. Willis
2-6-01
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
TOHRU DEN, ET AL.) Examiner: Unassigned
Application No.: 09/666,605) Group Art Unit: Unassigned
Filed: September 20, 2000)
For: STRUCTURE HAVING PORES,)
DEVICE USING THE SAME,)
AND MANUFACTURING METHODS)
THEREFOR) November 2, 2000

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED
DEC 05 2000
TECHNOLOGY CENTER 2800

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Applications: JP 11-268483, filed September 22, 1999, and JP 2000-266773, filed September 4, 2000.

Certified copies of the priority documents are enclosed.

RECEIVED
FEB - 5 2001
TC 2800 MAIL ROOM

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants

Registration No. 42,667

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

EFH:meg

NY_MAIN 123569 v 1

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

7-62647
09/666605

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 9月 4日

願 番 号
Application Number:

特願2000-266773

願 人
Applicant(s):

キヤノン株式会社

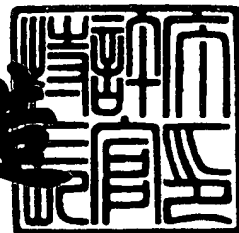


RECEIVED
DEC 05 2000
TECHNOLOGY CENTER 2800

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 4263019

【提出日】 平成12年 9月 4日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 D01F 1/00

【発明の名称】 細孔を有する構造体、細孔を有する構造体の製造方法並びに前記細孔を有する構造体を用いたデバイス

【請求項の数】 46

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 田 透

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 岩崎 達哉

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第268483号

【出願日】 平成11年 9月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 細孔を有する構造体、細孔を有する構造体の製造方法並びに前記細孔を有する構造体を用いたデバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 基板と、(b) 前記基板の表面に互いに間隔を置いて配置された複数の導電層と、(c) 前記複数の導電層と前記複数の導電層間に位置する前記基板の表面とを覆う酸化アルミニウムを主成分とする層と、(d) 前記酸化アルミニウムを主成分とする層に配置された複数の細孔とを有する構造体であって、前記複数の細孔は、前記複数の導電層上および前記複数の導電層間に位置する前記基板の表面上に前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部を介して配置されており、かつ前記導電層上に位置する細孔の底部と前記導電層との間に配置された前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部は、前記導電層を構成する材料を含むことを特徴とする細孔を有する構造体。

【請求項 2】 前記導電層は Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo および W から選ばれる少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 3】 前記基板は絶縁性材料からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 4】 前記基板は導電性を有する基板の表面に絶縁性材料からなる膜を配置したものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 5】 前記細孔内に酸化アルミニウムと異なる材料が充填されてなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 6】 前記導電層上に位置する細孔内にのみ酸化アルミニウムと異なる材料が充填されてなることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 7】 前記導電層上に位置する細孔内に充填された材料と、前記導電層間に位置する前記基板の表面上に位置する細孔内に充填された材料とが異な

ることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 8】 前記導電層上に位置する細孔内に充填された材料と、前記導電層とが電氣的に接続されていることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 9】 前記導電層上に位置する細孔内に充填された材料が、導電性材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 0】 前記材料が磁性体材料であることを特徴とする請求項 5 乃至 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 1】 前記材料が発光機能を有することを特徴とする請求項 5 乃至 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 2】 (a) 基板と、(b) 前記基板の表面上にパターニングされて配置された導電層と、(c) 前記導電層と、前記導電層が配置された領域の周囲の前記基板の表面とを覆う酸化アルミニウムを主成分とする層と、(d) 前記酸化アルミニウムを主成分とする層に配置された複数の細孔とを有する構造体であって、前記複数の細孔は、前記導電層上および前記導電層の周囲に位置する前記基板の表面上に前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部を介して配置されており、かつ前記導電層上に位置する細孔の底部と前記導電層との間に配置された前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部は、前記導電層を構成する材料を含むことを特徴とする細孔を有する構造体。

【請求項 1 3】 前記導電層は Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W から選ばれる少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 1 2 に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 4】 前記基板は絶縁性材料からなることを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 5】 前記基板は導電性を有する基板の表面に絶縁性材料からなる膜を配置したものであることを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 4 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 6】 前記細孔内に酸化アルミニウムと異なる材料が充填されてなることを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 5 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 7】 前記導電層上に位置する細孔内にのみ酸化アルミニウムと異なる材料が充填されてなることを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 6 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 8】 前記導電層上に位置する細孔内に充填された材料と、前記導電層の周囲に位置する前記基板表面上に位置する細孔内に充填された材料とが異なることを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 7 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 1 9】 前記導電層上に位置する細孔内に充填された材料と、前記導電層とが電氣的に接続されていることを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 8 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 2 0】 前記導電層上に位置する細孔内に充填された材料が導電性材料であることを特徴とする請求項 1 2 乃至 1 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 2 1】 前記材料が磁性体材料であることを特徴とする請求項 1 6 乃至 2 0 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 2 2】 前記材料が発光機能を有することを特徴とする請求項 1 6 乃至 2 0 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体。

【請求項 2 3】 基板と、該基板表面に配置された複数の導電層と、前記導電層が配置されていない前記基板表面および前記複数の導電層を覆う様に配置された酸化アルミニウムを主成分とする層とを有する構造体であって、前記酸化アルミニウムを主成分とする層は複数の細孔を有し、該細孔が前記導電層が配置されていない前記基板表面上及び前記導電層上に配置され、前記導電層と当該導電層上に配置された細孔の底部とが導電パスによって接続されてなることを特徴とする構造体。

【請求項 2 4】 請求項 1 乃至 2 0 に記載の細孔を有する構造体の細孔内に電子放出材料が配置された電子放出デバイス。

【請求項 2 5】 請求項 1 乃至 2 0 に記載の細孔を有する構造体の細孔内に磁性体材料が配置された磁気デバイス。

【請求項 2 6】 請求項 1 乃至 2 0 に記載の細孔を有する構造体の細孔内に発光材料が配置された発光デバイス。

【請求項 2 7】 (A) 基板を用意する工程と、(B) 各々が Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo および W から選ばれる少なくとも 1 つを含有する複数の導電層を前記基板の表面の一部に形成する工程と、(C) 前記複数の導電層と前記導電層が形成されていない前記基板の表面とを覆うように A 1 を主成分とする膜を配置する工程と、(D) 前記 A 1 を主成分とする膜を陽極酸化することによって複数の細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層を形成する陽極酸化工程とを有する細孔を有する構造体の製造方法であって、前記陽極酸化工程は前記導電層上および前記導電層が形成されていない前記基板の表面上に前記複数の細孔を形成する工程であり、かつ前記陽極酸化工程は前記導電層上の細孔の底部と、前記導電層との間に位置する前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部に、前記導電層を構成する材料を拡散せしめる工程であることを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 2 8】 前記基板は絶縁性材料からなることを特徴とする請求項 2 7 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 2 9】 前記基板は導電性を有する基板の表面上に絶縁性材料からなる膜を配置したものであることを特徴とする請求項 2 7 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 0】 前記導電層は前記基板の表面上に配置された導電性の膜であり、該導電層の膜厚に対して前記 A 1 を主成分とする膜の膜厚を 2 倍以上に形成することを特徴とする請求項 2 7 乃至 2 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 1】 前記導電層は前記基板の表面上に配置された導電性の膜であり、該導電層の膜厚に対して前記 A 1 を主成分とする膜の膜厚を 5 倍以上に形成することを特徴とする請求項 2 7 乃至 2 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 2】 前記導電層は前記基板の表面上に配置された導電性の膜であり、該導電層の膜厚に対して前記 A 1 を主成分とする膜の膜厚を 1 0 倍以上に形成することを特徴とする請求項 2 7 乃至 2 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 3】 前記陽極酸化工程後に、前記細孔の直径をエッチングにより広げる工程を有することを特徴とする請求項 2 7 乃至 3 2 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 4】 前記陽極酸化工程の前に、前記複数の導電層および前記導電層が形成されていない前記基板の表面を覆うように配置された前記 A 1 を主成分とする膜の表面に凹部を形成することを特徴とする請求項 2 7 乃至 3 3 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 5】 前記細孔内に電着せしめる材料がイオン化した状態で含まれる液体中で、前記導電層に電圧を印加することによって、前記導電層上の細孔内に選択的に前記材料を析出させる工程を有することを特徴とする請求項 2 7 乃至 3 4 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 6】 前記導電層に印加する電圧は交流電圧あるいはパルス電圧であることを特徴とする請求項 3 5 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 7】 (A) 基板を用意する工程と、(B) Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo および W から選ばれる少なくとも 1 つを含有しているパターンニングされた導電層を前記基板の表面の一部に形成する工程と、(C) 前記導電層および前記導電層が形成されていない前記基板の表面を覆うように A 1 を主成分とする膜を配置する工程と、(D) 前記 A 1 を主成分とする膜を陽極酸化することによって複数の細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層を形成する陽極酸化工程とを有する細孔を有する構造体の製造方法であって、前記陽極酸化工程は前記導電層上および前記導電層が形成されていない前記基板の表面上に前記複数の細孔を形成する工程であり、かつ前記陽極酸化工程は前記導電層上の細孔の底部と、前記導電層との間に位置する前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部に、前記導電層を構成する材料を拡散せしめる工程であることを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 8】 前記基板は絶縁性材料からなることを特徴とする請求項 3 7 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 3 9】 前記基板は導電性を有する基板の表面上に絶縁性材料からなる膜を配置したものであることを特徴とする請求項 3 7 に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4 0】 前記導電層は前記基板の表面上に配置された導電性の膜であり、該導電層の膜厚に対して前記 A 1 を主成分とする膜の膜厚が 2 倍以上に形成することを特徴とする請求項 3 7 乃至 3 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4 1】 前記導電層は前記基板の表面上に配置された導電性の膜であり、該導電層の膜厚に対して前記 A 1 を主成分とする膜の膜厚が 5 倍以上に形成することを特徴とする請求項 3 7 乃至 3 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4 2】 前記導電層は前記基板の表面上に配置された導電性の膜であり、該導電層の膜厚に対して前記 A 1 を主成分とする膜の膜厚が 1 0 倍以上に形成することを特徴とする請求項 3 7 乃至 3 9 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4 3】 前記陽極酸化工程後に前記細孔の直径をエッチングにより広げる工程を有することを特徴とする請求項 3 7 乃至 4 2 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4 4】 前記陽極酸化工程の前に、前記複数の導電層および前記導電層が形成されていない前記基板の表面を覆うように配置された前記 A 1 を主成分とする膜の表面に凹部を形成することを特徴とする請求項 3 7 乃至 4 3 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4 5】 前記細孔内に電着せしめる材料がイオン化した状態で含まれる液体中で、前記導電層に電圧を印加することによって前記導電層上の細孔内に選択的に前記材料を析出させる工程を有することを特徴とする請求項 3 7 乃至 4 4 のいずれかの項に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項 4 6】 前記導電層に印加する電圧は交流電圧あるいはパルス電圧

であることを特徴とする請求項45に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は微小構造体、微小構造デバイス及びその製造方法、特にナノサイズの構造体および、前記ナノサイズの構造体を用いたデバイスおよびそれらの製造方法に関する。特に、本発明のアルミナナノホールを具備したナノ構造体は、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして、広い範囲で利用可能である。特に量子効果デバイス、電気化学センサー、バイオセンサー、磁気メモリ、磁気デバイス、発光デバイス、フォトニックデバイス、太陽電池などとしての応用が可能である。

【0002】

【従来の技術】

金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さいサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電氣的、光学的、化学的性質を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、100ナノメートル（nm）より微細な構造を有する微小構造体（ナノ構造体）の関心が高まっている。

【0003】

ナノ構造体の製造方法としては、たとえば、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン描画技術をはじめとする半導体加工技術による作製があげられる。

【0004】

また、このような作製法のほかに、自然に形成される規則的な構造、すなわち、自己組織的に形成される構造を利用して新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上回る微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われ始めている。自己組織的に形成される特異な構造の一例としては、陽極酸化アルミナ皮膜が挙げられる（たとえばR. C. Furneaux et al

, "The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium", NATURE, Vol. 337, P147 (1989) 等参照)。

【0005】

特開平10-121292号公報には、Al板をある種の酸性電解質中で陽極酸化すると、多孔質酸化皮膜が形成されることが開示されている。図9はAl板31を陽極酸化して表面に多孔質のアルミナナノホール層11aを形成してなるナノ構造体の概略断面図である。図9に示した様に、陽極酸化アルミナ被膜の特徴は、例えば直径2rが数nm～数100nmの極めて微細な細孔（ナノホール）12aが、数10nm～数100nmの間隔2Rで配列している特異的な幾何学的構造を有している点にある。このナノホール12aは、高いアスペクト比を有している。また陽極酸化アルミナナノホール12aとAl基板との間には、バリア層（酸化Alの層）22が存在している。

【0006】

この陽極酸化によるアルミナナノホールの特異的な幾何学構造に着目してこれまで様々な応用が試みられている。たとえば、陽極酸化膜の耐摩耗性、耐絶縁性を利用した皮膜としての応用や、皮膜を剥離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半導体等を充填したり、ナノホールのレプリカを用いることより、着色、磁気記録媒体、EL発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサー、をはじめとするさまざまな応用が試みられている。さらには量子細線、MIM素子などの量子効果デバイス、ナノホールを化学反応場として用いる分子センサー、など多方面への応用が期待されている（益田，“陽極酸化アルミナにもとづく高規則性メタルなホールアレー”、固体物理 31, Vol. 31, No. 5, 493-499 (1996)、特開平11-200090号公報、特開平11-139815号公報、特開平11-194134号公報、特開2000-031462号公報など）。

【0007】

ところで、先に述べた半導体加工技術によるナノ構造体の作製は、歩留まりの

悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれており、このような観点から、上記した自己組織的手法、特にA1の陽極酸化の手法は、ナノ構造体を容易に、制御よく作製することができるという利点がある。また、これらの自己組織的手法では、一般に、大面積のナノ構造体を作製することが可能である。

【0008】

ところで図9に示したナノ構造体は、A1板表面に限られていたため、その応用も形態にも制限があった。たとえば、A1の融点は660℃である為、その表面に作製されたナノホールに対しても、上記温度以上の熱処理を施すことができなかったことが挙げられる。その意味で、ナノホールを機能材料として多様な方向で使用するためには、高融点の基板上に陽極酸化アルミナ被膜をその特徴的な幾何学構造を破壊すること無しに形成することや、高温でのクラックの発生を防止する技術が望まれている。

【0009】

また、デバイス応用を考えた場合には、細孔内部に機能材料を埋め込むことが重要であるが、特に、複数の細孔に対して、選択的に埋め込むことがより重要となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記問題点を解決することにより、新規で有用な微小構造体を実現することを課題とする。

本発明の目的は、導電パスを有する細孔を複数、選択的に、基板上に配置した微小構造体およびその製造方法を提供することである。

【0011】

また本発明の他の目的は、基板上に配置された多数の細孔の一部に、選択的に、内包物が充填された微小構造体およびその製造方法を提供することである。

また他の目的は、上記微小構造体を用いたナノ構造デバイスを提供することにある。

また他の目的は、上記のナノ構造体やナノ構造体デバイスの製造方法を提供す

ることである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、（a）基板と、（b）前記基板の表面に互いに間隔を置いて配置された複数の導電層と、（c）前記複数の導電層と前記複数の導電層間に位置する前記基板の表面とを覆う酸化アルミニウムを主成分とする層と、（d）前記酸化アルミニウムを主成分とする層に配置された複数の細孔とを有する構造体であって、前記複数の細孔は、前記複数の導電層上および前記複数の導電層間に位置する前記基板の表面上に前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部を介して配置されており、かつ前記導電層上に位置する細孔の底部と前記導電層との間に配置された前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部は、前記導電層を構成する材料を含むことを特徴とする細孔を有する構造体である。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、（a）基板と、（b）前記基板の表面上にパターンニングされて配置された導電層と、（c）前記導電層と、前記導電層が配置された領域の周囲の前記基板の表面とを覆う酸化アルミニウムを主成分とする層と、（d）前記酸化アルミニウムを主成分とする層に配置された複数の細孔とを有する構造体であって、前記複数の細孔は、前記導電層上および前記導電層の周囲に位置する前記基板の表面上に前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部を介して配置されており、かつ前記導電層上に位置する細孔の底部と前記導電層との間に配置された前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部は、前記導電層を構成する材料を含むことを特徴とする細孔を有する構造体である。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、基板と、該基板表面に配置された複数の導電層と、前記導電層が配置されていない前記基板表面および前記複数の導電層を覆う様に配置された酸化アルミニウムを主成分とする層とを有する構造体であって、前記酸化アルミニウムを主成分とする層は複数の細孔を有し、該細孔が前記導電層が配置されていない前記基板表面上及び前記導電層上に配置され、前記導電層と当該導電層上に配置された細孔の底部とが導電パスによって接続されてなることを特徴とす

る構造体である。

【0015】

また、本発明は、(A)基板を用意する工程と、(B)各々がTi, Zr, Hf, Nb, Ta, MoおよびWから選ばれる少なくとも1つを含有する複数の導電層を前記基板の表面の一部に形成する工程と、(C)前記複数の導電層と前記導電層が形成されていない前記基板の表面とを覆うようにAlを主成分とする膜を配置する工程と、(D)前記Alを主成分とする膜を陽極酸化することによって複数の細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層を形成する陽極酸化工程とを有する細孔を有する構造体の製造方法であって、前記陽極酸化工程は前記導電層上および前記導電層が形成されていない前記基板の表面上に前記複数の細孔を形成する工程であり、かつ前記陽極酸化工程は前記導電層上の細孔の底部と、前記導電層との間に位置する前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部に、前記導電層を構成する材料を拡散せしめる工程であることを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

【0016】

また、本発明は、(A)基板を用意する工程と、(B)Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, MoおよびWから選ばれる少なくとも1つを含有しているパターンニングされた導電層を前記基板の表面の一部に形成する工程と、(C)前記導電層および前記導電層が形成されていない前記基板の表面を覆うようにAlを主成分とする膜を配置する工程と、(D)前記Alを主成分とする膜を陽極酸化することによって複数の細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層を形成する陽極酸化工程とを有する細孔を有する構造体の製造方法であって、前記陽極酸化工程は前記導電層上および前記導電層が形成されていない前記基板の表面上に前記複数の細孔を形成する工程であり、かつ前記陽極酸化工程は前記導電層上の細孔の底部と、前記導電層との間に位置する前記酸化アルミニウムを主成分とする層の一部に、前記導電層を構成する材料を拡散せしめる工程であることを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

【0017】

そして、また、本発明は、上記細孔を有する構造体を用いたデバイスをもその

特徴とする。

そして、また、本発明は、上記細孔内に、電子放出材料が配置された電子放出デバイスをもその特徴とする。

そして、また、本発明は、上記細孔内に、磁性体材料が配置された磁気デバイスをもその特徴とする。

そして、また、本発明は、上記細孔内に、発光材料が配置された発光デバイスをもその特徴とする。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

そこで、上記課題を解決する本発明を以下に詳細に説明する。

以下では、本発明の構造体の一例として、ナノサイズの構造体（ナノ構造体）を挙げて説明する。

【 0 0 1 9 】

ここで説明する本発明の構造体は、対向する第1の主面と第2の主面とを有する基板の第1の主面上に配置された細孔を有する層を具備する構造体であって、該細孔を有する層と前記第1の主面との間に導電層があり、前記細孔を有する層には前記導電層と前記細孔の底部（端部）とを電氣的に接続する導電パス（導電路）があり、且つ前記導電層が、所望の形状にパターンニングされているものである。

【 0 0 2 0 】

尚、ここでは、基板として、図1の（b）に示す様な、対向する第1の主面16と第2の主面17とを有するプレート状の基板13を用いた例を説明するが、本発明においては、このような形状の基板に限られるものではなく、特に後述する陽極酸化工程が問題なく行なえる基板であれば良い。本発明においては、基板としては、少なくとも、一つの、実質的に平坦な面をもつ基板を用いる。換言すれば、基板としては、少なくとも一つの、実質的な平面をもつ基板を用いる。つまり、細孔を形成しない面（図1の（b）における第2の主面）の形状はどのような形態であっても、実質的に問題とはならない。

【 0 0 2 1 】

上記本発明のナノ構造体をより詳細に、図面に基づいて説明する。

図 1 は本発明のナノ構造体を示す概念図であり、図 1 (a) は平面図、図 1 (b) は図 1 (a) に示したナノ構造体の A A' 線の断面図を示す。図 1 において、11 は細孔 12 を有する層、12 は細孔、13 は第 1 の主面 16 と第 2 の主面 17 とを有する基板、14 は細孔 12 の底部と導電層 15 とを電氣的に接続する「導電パス」、15 は導電層（金属層）である。前記第 1 の主面は、細孔 12 が配置される、基板表面である。

【0022】

尚、上記構造体を、アルミニウムを主成分とする膜（層）を陽極酸化することによって形成する場合には、前記細孔を有する層 11 は「細孔が配置された酸化アルミニウムを主成分とする層」、「細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層」または「アルミナナノホール層」と呼ぶ場合もある。

【0023】

上記細孔を有する層 11 を陽極酸化法によって形成する場合には、被陽極酸化膜として、Al を主成分とする膜を用いることが好ましいが、陽極酸化によって細孔を形成できるのであれば、他の材料を被陽極酸化膜として用いることもできる。

【0024】

本発明の細孔を有する層 11 は Al を主成分とする膜を陽極酸化することで作製するのが好ましい。Al を主成分とする膜の成膜にはスパッタ法、真空蒸着法を利用するのが一般的である。ただし、Al 膜に Al フォイルを使用し、片面に導電層（金属層）を成膜する方法もある。この場合には Al フォイルは厚さ 500 μm 以下であることが好ましい。

【0025】

導電層（金属層）15 は、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W などの材料が主成分として含まれていることが好ましいが、これらの金属単体でもよいし、これらの混合物でも他の材料との混合物でもよい。導電層 15 の組成は陽極酸化の条件や、耐熱性などの条件で決定される。これらの導電層の成膜にも、スパッタ法、真空蒸着法を利用するのが一般的である。

【 0 0 2 6 】

導電層 1 5 は、所望の形状にパターンニングされている。導電層 1 5 は、細孔を有する構造体の応用形態に対応して、適宜、適切な形状を採る。例えば、互いに間隔を置いて形成された複数の導電層から構成される場合もある。あるいは、また、基板表面が露出する間隙をおいて対向する部分（切り込みなど）を有する導電層から構成される場合もある。

【 0 0 2 7 】

本発明者らは、導電パス 1 4 は、A 1 部分の陽極酸化が終了し、導電層 1 5 の酸化が始まると導電層 1 5 を構成する材料のイオンがアルミナ層へ移動し、その結果として得られることを見出した。この導電パスは陽極酸化時間の増加とともに太くなる傾向がある。電着により細孔 1 2 内に金属、半導体などを充填する際には、導電パス 1 4 が電極の役割を果たすので、導電パスはある程度太いほうが好ましい。

【 0 0 2 8 】

この細孔を有する層 1 1 が酸化アルミニウムを主成分とする層からなる場合（特にアルミニウムを陽極酸化することによって得られる場合）は、細孔を有する層 1 1 は、A 1 と酸素を主成分とし、多数の円柱状の細孔 1 2 を有し、その細孔（ナノホール）1 2 の深さ方向（長手方向）は、基板の第 1 の主面に対し実質的に垂直に配置することができる。そして、それぞれの細孔 1 2 は互いに実質的に平行に配置することができる。そして、さらには、それぞれの細孔 1 2 は互いに実質的に等間隔に配置することができる。ここで言う「平行」とは、それぞれの細孔 1 2 における深さ方向（長手方向）が、実質的に平行であることを指す。

【 0 0 2 9 】

また、各細孔は、図 1（a）に示すようにハニカム状に配列することができる。ナノホールの直径 $2r$ は数 nm ～ 数 100 nm、間隔 $2R$ は数 10 nm ～ 数 100 nm 程度である。

【 0 0 3 0 】

細孔を有する層 1 1 の厚さ及び細孔の深さは、細孔を有する層 1 1 をアルミニウムを主成分とする膜を陽極酸化することで得る場合には、陽極酸化を施す前の

A 1 を主成分とする膜の厚さで制御することができる。

【 0 0 3 1 】

上記 A 1 を主成分とする膜の厚さは、好ましくは 1 0 n m 以上 5 0 0 μ m 以下である。従来、細孔の深さは、陽極酸化の時間により制御するのが一般的であったが、本発明においては、A 1 を主成分とする膜の厚さで規定できるため、細孔の深さの均一性が高いアルミナナノホールを構成することができる。

【 0 0 3 2 】

所望の細孔 1 2 内に、選択的に内包物を埋め込む際には電着による方法を採用することで、導電層 1 5 をパターンニングした効果が顕著に理解できる。もちろん、電着以外に電気泳動法や塗布、浸透法その他、C V D 法などの成膜法が利用できる。

【 0 0 3 3 】

また、内包物（充填物）が磁性体の場合には垂直磁化膜として有用な磁気媒体として利用したり、磁性体や金属の細線として見れば、量子効果デバイスとしても有効である。また細孔内に C o と C u を図 7 （ a ）に示すように積層すれば、磁場に応答する G M R 素子がパターンニングされた状態で作製可能である。

【 0 0 3 4 】

また、内包物 2 3 が発光体や蛍光体の場合には発光デバイスはもちろん、波長変換層としても利用可能である。また内包物にアルミナとは異なる誘電体を埋め込んだ場合にもフォトニックデバイスとして有効である。この場合にはパターンニングされた内包物が非常に有効である。

【 0 0 3 5 】

以下、図 2 乃至図 6 を用いて、本発明の構造体の製造方法の一例について説明する。ここでは、電着により、細孔内に内包物を充填した例を示す。

図 2 は本発明の構造体の製造方法の工程を示す概念図、図 3 は陽極酸化装置を示す概略図、図 4 は陽極酸化の電流プロファイルを示すグラフ、図 5 および図 6 は、図 2 における導電層 1 5 上に位置する A 1 を主成分とする膜 2 1 の反応過程を表す簡略図である。

【 0 0 3 6 】

ここでは、アルミニウム膜を陽極酸化することで、細孔を有する層（アルミナナノホール）を形成する場合の製造工程について説明する。

以下の工程（a）～（c）は、図 2（a）～（c）に対応する。

【0037】

（a）成膜工程

まず、対向する第 1 の主面と第 2 の主面とを有する基板 1 3 を用意する。

次に、前記第 1 の主面に、前述の導電層（金属層）1 5 を所望形状に形成する。

そして、Al を主成分とする膜（被陽極酸化膜）2 1 を、前記導電層 1 5 上および、前記導電層 1 5 が形成されていない前記基板 1 3 の第 1 の主面上に跨って形成する。

【0038】

ここで、本発明における導電層（金属層）1 5 のパターニングには、通常の半導体技術が適用可能であり、フォトリソグラフィ技術、メタルマスク成膜などの技術を用いることができる。パターニングには細孔を有する構造体の用途に合わせ各種の構成が可能である。

【0039】

たとえば

i）絶縁性基板もしくは絶縁層上にパターニングされた導電層（金属層）を配置する。

ii）導電性（金属）基板もしくは導電層（金属層）上に、パターニングされた絶縁層を配置する。

iii）基板上に導電層（金属層）を成膜し、部分的に絶縁化させる。

iv）基板上に絶縁層を成膜し、部分的に導電化させる。

などあるが、この限りではない。

【0040】

尚、上記 i）の場合には、前記基板 1 3 としては、絶縁性材料からなる基板、あるいは、導電性を有する基板の第 1 の主面に絶縁性材料からなる膜を配置したものを用いることができる。

【 0 0 4 1 】

また、上記 i i) の場合には、前記基板 1 3 としては、金属や半導体などの導電性材料からなる基板、あるいは、絶縁性を有する基板の第 1 の主面に導電性材料からなる膜を配置したものをを用いることができる。

【 0 0 4 2 】

また、上記 i) の場合には、用いる導電層の膜厚は、陽極酸化の際の電極として、及び A 1 を主成分とする被陽極酸化層の表面平坦性の観点から、1 nm 以上 1 μ m 以下が好ましく、5 nm 以上 0. 5 μ m 以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 3 】

また、上記 i i) の場合には、用いる絶縁層の膜厚は、陽極酸化の際の電極として、及び A 1 を主成分とする被陽極酸化層の表面平坦性の観点から、1 nm 以上 1 μ m 以下が好ましく、5 nm 以上 0. 5 μ m 以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 4 】

上記 i) または i i) の場合、基板の第 1 の主面上には、導電層（絶縁層）1 5 の厚みに起因する段差が形成される。そのため、上記 A 1 を主成分とする膜（被陽極酸化膜）2 1 の膜厚によっては、A 1 を主成分とする膜 2 1 の表面に、前記導電層（絶縁層）1 5 のパターンを反映した段差（凹部）が形成されてしまう。

【 0 0 4 5 】

その結果、上記凹部（段差）の深さ（ \equiv 導電層（絶縁層）の厚み）、隣接する凹部の間隔（ \equiv 隣接する導電層（絶縁層）の間隔）などによっては、後述する陽極酸化工程において、前記凹部から優先的に陽極酸化（細孔形成）が進行し、その結果、導電層上と絶縁層上（導電層間に露出する基板表面上）とに形成される細孔 1 2 の形態が異なってしまう場合がある。あるいは、また、導電層 1 5 まで細孔が達しない場合もある。

【 0 0 4 6 】

一方、本発明では、導電層上および絶縁層上に、実質的に均等に、細孔を形成するため、上記 i) または i i) の場合には、A 1 を主成分とする膜（被陽極酸化膜）2 1 表面の平坦性を高める必要がある。そこで、本発明においては、A 1

を主成分とする膜 21 の膜厚を、上記パターンニングした導電層（絶縁層）15 の膜厚の 2 倍以上、好ましくは 5 倍以上、さらに好ましくは 10 倍以上に設定する。

【0047】

A1 を主成分とする膜 21 の膜厚と、導電層（絶縁層）15 の膜厚とを、上記の様な関係に設定することによって、A1 を主成分とする膜の表面に形成される凹部（段差）に依存せずに細孔を形成することができる。

【0048】

また、上記方法に変えて、A1 を主成分とする膜 21 を成膜した後に、A1 を主成分とする膜 21 の表面を平坦化する処理を行なった上で、陽極酸化することによっても行うことができる。この様な平坦化は、例えば、化学エッチングや電解研磨などの表面研磨法によって行なうことができる。

【0049】

以上述べた方法によれば、前述の i) あるいは ii) の形態においても、パターンニングされた導電層（絶縁層）上および絶縁層（導電層）上に、実質的に均等に、細孔を形成することができる。

【0050】

また、A1 を主成分とする膜 21 や導電層 15（陽極酸化工程時において電極としても使用されるために「電極」とも称する）の成膜は、抵抗加熱蒸着、EB 蒸着、スパッタ、CVD をはじめとする任意の成膜方法が適用可能である。

【0051】

（b）陽極酸化工程

アルミナナノホールの作製には A1 を主成分とする膜 21 の陽極酸化法を利用する。陽極酸化は図 3 に示す陽極酸化装置を用いて行うことができる。図 3 中、40 は恒温槽であり、41 は試料（上記工程で形成した A1 を主成分とする膜 21 を有する基板 13）、42 は白金（Pt）板のカソード、43 は電解質、44 は反応容器であり、45 は陽極酸化電圧を印加する電源、46 は陽極酸化電流を測定する電流計、47 は試料ホルダーである。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御、測定するコンピュータなどが組み込まれている。

【0052】

試料41およびカソード42は、恒温水槽により温度を一定に保たれた電解質中に配置され、電源より試料、カソード間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。

【0053】

陽極酸化に用いる電解質は、たとえば、シュウ酸、りん酸、硫酸、クロム酸溶液などが挙げられる。特に好ましい溶液は低電圧（～30V程度）は硫酸、高電圧（80V～）はりん酸、その間の電圧ではシュウ酸の水溶液が好ましい。

【0054】

A1を主成分とする膜21を成膜した導電層15を電極として、しゅう酸の水溶液中で定電圧陽極酸化をすると、最初A1を主成分とする膜21の表面が酸化されて急激に電流値が下がるが（図4中A、図5（a））、細孔（ナノホール）が形成され始めると電流が徐々に増大し、ほぼ一定になる（図4中B、図5（b））。そして陽極酸化が導電層15や基板13まで到達すると、A1の酸化や水溶液中へのA1イオンの拡散が抑制されて電流値が減少する（図4中C）。

【0055】

このとき、前記導電層15上ではなく、絶縁層（基板13）上に位置する細孔（ナノホール）12の底部（端部）にはアルミナ絶縁層（図2中バリア層22）が残る。図4には、絶縁層上にA1を主成分とする膜を配置し、このA1を主成分とする膜を陽極酸化した場合の陽極酸化時の電流プロファイルを②で示す。

【0056】

一方、この陽極酸化工程において、導電層15がTi, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Wなどの材料であり、この導電層15上に配置されたA1を主成分とする膜を陽極酸化した場合には、陽極酸化電流変化は図4の①の様にA1の陽極酸化終了後に徐々に減少していく。この電流減少時に細孔（ナノホール）の底部のアルミナ層（酸化物層）内部に導電パス14が形成されていく。導電パス14は電流減少の初期の段階から形成され始め（図6（c））、その後陽極酸化を継続していくと導電パスは太く、また本数も増加する（図6（d））。

【0057】

ここで言う、「導電パス」とは、導電層 15 の材料がアルミナ層に陽極酸化により拡散し、その結果として形成された、導電層の元素を含む酸化物や水酸化物の領域であり、ナノホール 12 の底部の絶縁層の中に形成される。この断面を電子顕微鏡で観察すると、導電層からナノホール 12 の底部の絶縁層を通りナノホール 12 内へ繋がる領域が明確に観察される。この部分の組成分析をすると、導電パス部分には導電層の元素が多く見出される。

【0058】

この導電パスは導電層を構成する材料の酸化物が主成分となっている。そして導電性を有しているが、この導電性を更に増大させるために水素などの還元性の雰囲気中で前記細孔を有する層（アルミナナノホール）をアニールすることが好ましい。このようにすることで、導電パスは、導電層 15 を構成する材料を主成分とするものとすることができる。

【0059】

そのため、導電層 15 の主成分としては、還元し易く、アルミナとの熱膨張係数が近く、更に金属としての融点も高い、W（タングステン）を用いることが特に好ましい。これは特に電子源などに利用する場合には有効な特性である。また、W の場合には酸化物としてもイオン導電性が高く、化学的な応用にも利用可能である。

【0060】

この導電パスを十分作製するには、陽極酸化電流が定常酸化電流（図 4 の B 領域）の 50% 以上の電流低下が見られたときに陽極酸化を終了する。

【0061】

また、細孔の配列状態を規則化させた場合には、細孔（ナノホール）径などの形状や、細孔（ナノホール）底部の導電パスの均一性は向上する。この規則化を行なうためには、A1 を主成分とする膜 21 の表面に適切な間隔で凹部を作製しておき、その凹部を細孔（ナノホール）作製の開始点とする方法が好ましい。

【0062】

次に、上記製造方法により得られた構造体を酸溶液（たとえばりん酸溶液）中に浸す処理により、適宜細孔（ナノホール）の径を広げることができる。酸濃度

、処理時間、温度を制御することにより所望の細孔（ナノホール）径を有する構造体とすることができる。

【0063】

（c）電着工程

上記導電層 15 上に形成された細孔内に選択的に金属を電着する場合は、電着するための金属が陽イオンになっている溶液中に、細孔（ナノホール）を有する層（アルミナナノホール）を浸して、前記導電層 15 に電圧を印加する。この溶液には、例えば硫酸コバルトの水溶液などが利用される。また電着前に水素などの還元雰囲気中でアニールすることにより、導電パス 14 の電気伝導率を高めておくことが電着を効率良く行なうことができるので好ましい。この様にすることで、図 7（a）に示す様に、導電層 15 上の細孔にのみ、選択的に、充填物（内包物）23 を配置することができる。

【0064】

また、電着の際に核発生を十分起こさせるために、前記導電層 15 に印加する電圧としては、交流電圧あるいはパルス電圧を印加することが好ましい。

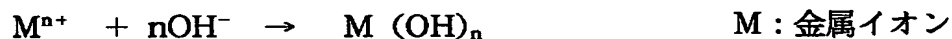
【0065】

これとは逆に陰イオンを電着させたり、酸化を同時に起こさせる場合には正の電圧印加が必要になる場合もある。この場合においても、前記導電層 15 に印加する電圧としては、交流電圧あるいはパルス電圧を印加することが好ましい。

この場合、電着には電界酸化による水酸化物などの析出も含まれている。つまり

【0066】

【化 1】



という反応が陽極表面でおこる。また、ここで別のイオンがあると同時に析出物の中に取り込まれる。すなわち

【0067】

【化 2】



という反応が起こる場合もある。

【0068】

また図7(b)に示すように、本発明によれば、導電層15上に配置された細孔(ナノホール)にのみ、選択的に所望の材料(A)を電着で埋め込んだ後、浸透法やCVD法などで、その他の細孔(ナノホール)に異なる材料(B)を埋め込むことができる。この様にする事により、図7(c)に示した様な異種材料を導電層15のパターンを反映させて埋め込むことが出来る。

【0069】

また、基板13上に、前記導電層15を、複数の導電層(互いに間隔を置いて配置された導電層)で構成した場合においては、異なる導電層上に配置された細孔に、異なる材料を充填させることもできる。さらには、同一基板13上に、導電層の領域毎に異なる材料が充填された細孔を配置することもできる。

またナノホール内に電着などで所望の材料を充填した後に、ナノホール(細孔を有する構造体)表面を平坦にするために表面研磨することも場合により有効である。

【0070】

本発明は、さらに、上記した製造方法により得たアルミナナノホールを、量子細線、MIM素子、分子センサー、着色、磁気記録媒体、EL発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサー、耐摩耗性、耐絶縁性皮膜、フィルターをはじめとするさまざまな形態で応用することを可能とするものである。

【0071】

本発明の製造方法によれば、同一基板上の所望の領域のみに、選択的に、導電パスが形成された細孔を配置することができる。

また、本発明の製造方法によれば、ナノサイズの細孔を複数有する構造体の所

望の領域の細孔のみに、例えば金属材料を充填させることができる。特に本発明によれば、形成された細孔に何かしらの材料を電着などで充填する場合には、基板上に形成する導電層をパターニングするだけで、所望の細孔に、例えば金属材料を充填させることができる。

【 0 0 7 2 】

このように、本発明の製造方法によれば、細孔を形成した上で、何かしらの部材を充填したい細孔だけを残すために、不必要な細孔（充填を行なわない細孔）を除去したり、マスキングしたりするパターニング工程を必要としない。細孔を形成した後でパターニングを行なうと、形成された細孔内が汚染されたり、細孔が潰れたり、細孔の形状が変化するなど、ナノサイズの細孔にとってはダメージが大きい。そのため、形成した細孔自体のパターニング工程を必要としない本発明は、非常に有効な手法である。

【 0 0 7 3 】

また、導電層と、アルミニウムを主成分とする被陽極酸化層とを陽極酸化前にパターニングしてから陽極酸化すると、特にパターニングエッジ部分で細孔が乱れる現象が発生する。その結果、内包物の電着も乱れた構造になり、所望の構造体を作製することは困難である。

【 0 0 7 4 】

また、細孔を有する層を挟んでX方向配線とY方向配線（マトリックス配線）を形成する場合には、一様な酸化アルミニウム層を挟んで、その上下に配線を形成させた方が上記同様に、エッジ部の細孔が乱れないので都合が良い。また、マトリックス配線の上下配線が重なっている部分全てに内包物を形成させるのではなく、重なっている部分の一部に内包物を埋め込むことが有効であるデバイスの場合には下地配線の一部のみ本発明の導電層として機能させることにより、部分的に内包物を形成できる。この様な作製法が有利な例として、例えばマトリックス上部配線を作製容易なメタルマスクによる選択成膜法を用いても、微細な領域に配線が可能となる。また、マトリックス駆動を高速で行なう場合にも、内包物が無い細孔があった方が、細孔が無い場合と比較してキャパシタンスが小さくなるので有利である。

【 0 0 7 5 】

また、本発明の細孔を有する構造体によれば、同一基板上の所望領域毎に、選択的に、異なる材料を充填した細孔を配置することができる。また、さらには、同一基板上に複数の導電層を、互いに電氣的に分離されるように配置すれば、同一基板上の所望領域毎に、充填する部材の組成、量、質などを変えることも可能である。

【 0 0 7 6 】

さらには、本発明の細孔を有する構造体は、導電層 1 5 上および絶縁層（導電層が配置されていない領域）上の双方に細孔を有しており、導電層上に位置する細孔の底部には「導電パス」を配置し、絶縁層上に位置する細孔の底部には「導電パス」を配置しない構成である。そのため、本発明の細孔を有する構造体を用いれば、導電パス 1 4 で導電層 1 5 と接続された細孔にのみ、選択的に、例えば発光体を電着により充填し、残る細孔には何も充填しない構造体を作ることができる。この様な構造体は、細孔の深さ方向と、細孔の深さ方向に対して垂直な方向とで、観測（出力）される発光波長の強度を変えることのできるデバイスを得ることができる。

【 0 0 7 7 】

これは、発光体即ち誘電体が充填された細孔と、充填されていない細孔とが規則的に配列されているため、2次元のフォトリック結晶を形成し、細孔の深さ方向に対して垂直な方向に特定波長に対するフォトリックバンドギャップが形成され、その波長の光が伝播しなくなった為である。

【 0 0 7 8 】

【実施例】

以下に実施例をあげて、本発明を説明する。

【 0 0 7 9 】

実施例 1

本実施例は、各種導電層を用いてアルミナナノホールを作製した場合の細孔（ナノホール）形状と、電着について図 2 を用いて説明する。

【 0 0 8 0 】

a) 導電層 15、Al 膜 21 の形成

石英基板 13 上にレジスト（日立化成社製、RD-2000N）を厚さ $1\ \mu\text{m}$ 程度スピンコートしたのち、 $10\ \mu\text{m}$ 幅のラインをマスク露光し、現像後 RF スパッタ法により厚さ $100\ \text{nm}$ の導電膜を成膜した。導電膜の材料には、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo および W の 7 つの材料を用い、7 つの試料を作成した。それぞれの試料は、導電層 15 の材料が異なるように作成した。成膜条件は Ar ガス圧は $4\ \text{Pa}$ ($30\ \text{mTorr}$)、RF パワーは $500\ \text{W}$ とした。そしてレジストを剥離することにより、リフトオフして $10\ \mu\text{m}$ 幅の導電層 15 を作製した。

【0081】

続いて、Al 層 21 を DC スパッタ法により $1\ \mu\text{m}$ 成膜し、図 2 (a) の構成を作製した。この時の成膜条件は Ar ガス圧は $2.7\ \text{Pa}$ ($20\ \text{mTorr}$)、DC パワーは $1500\ \text{W}$ とした。

【0082】

b) 陽極酸化

図 3 の陽極酸化装置を用い陽極酸化処理を施した。

本実施例においては、電解質として $0.3\ \text{M}$ のシュウ酸水溶液及び $0.3\ \text{M}$ のりん酸水溶液を使用し、恒温水槽により溶液を 3°C に保持した。ここで陽極酸化電圧は DC $40\sim 100\ \text{V}$ であり、電極は導電層 15 からとった。陽極酸化工程途中、陽極酸化が Al 表面から進行し導電層 15 まで到達したことを示す電流を検知するため、陽極酸化電流をモニターした。陽極酸化の終了は図 4 に示した C 以降の電流値が十分低下した時点とした。陽極酸化した場合の陽極酸化電流の時間依存性は図 4 の①に示すグラフとなった。

【0083】

陽極酸化処理後、純水、およびイソプロピルアルコールによる洗浄を行った後、試料を $5\ \text{wt}\%$ りん酸溶液中に $45\sim 90$ 分間浸すエッチング処理により、適宜、ナノホールの径を広げた。

【0084】

取り出した試料の表面、断面を FE-SEM (Field Emission

- Scanning Electron Microscope : 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した結果、図 2 (b) に示すように A 1 層は全て陽極酸化され酸化アルミニウムとなっており、下地が石英基板の部分では細孔 (ナノホール) 1 2 の底部にバリア層 2 2 が存在していたが、導電層 1 5 上ではバリア層内部に導電パス 1 4 が観察された。

【 0 0 8 5 】

また、ポアワイド時間により、細孔 (ナノホール) の直径を制御できることが確認された。

次に、この試料の導電層 1 5 上に位置するナノホール内に C o ピラー (内包物) 2 3 を電着した。メッキ浴は硫酸コバルト 5 %、ホウ酸 2 % を用い、A C 電圧 5 V、電着時間 3 0 秒とした。

【 0 0 8 6 】

ここで、それぞれの試料は電着前に水素中 5 0 0 ℃ で 1 時間アニール処理を行い、前記それぞれの試料と同様に作成しておいた予備の 7 つの試料はアニール処理無しで電着を行った。

そして F E - S E M で、電着した試料の断面を観察したところ、図 2 (c) の様に、導電層 1 5 上の細孔内にはほぼ均一に C o ピラーが電着されていたが、石英基板上の細孔内には C o はほとんど電着されていなかった。また、アニール処理を施した試料の方が均一に C o が電着されていた。これは、水素中での加熱により、導電パスを構成する材料が還元され、導電性が増したことによる。

【 0 0 8 7 】

導電層 1 5 をパターニングしておくことで、細孔 1 2 内への選択的な電着が可能であることがわかった。

次に、この C o を電着した試料の表面をダイヤモンド研磨した後、試料を磁場が C o 円柱に平行になるように配置して、0. 8 T の磁場で着磁し、その後 M F M (磁気力顕微鏡) により観察したところ、均一に C o 円柱部分が垂直方向 (ナノホールの軸方向) に着磁されていることが確認された。

このことから本発明の構造体が磁気メモリなどに利用可能なことが分かる。

【 0 0 8 8 】

実施例 2

本実施例においては、実施例 1 と同様に陽極酸化アルミナナノホールを作製した。ただし、基板 1 3 は石英基板であり、基板 1 3 上に W を厚さ 1 0 0 n m にスパッタ成膜し、リフトオフ法によりパターニングした。また陽極酸化はシュウ酸 4 0 V、浴温 1 0 ℃で行い、図 4 の C の時点から 1 0 分経過し十分陽極酸化電流が小さくなった時点で終了した。そして実施例 1 と同様にポアワイド処理をりん酸 5 w t % 中で 4 0 分行った。

【 0 0 8 9 】

上記の試料を、硫酸コバルト 0 . 5 M、硫酸銅 0 . 0 0 5 M からなる電解質中で、白金の対向電極と共に浸して 5 0 H z、5 V の交流電圧を印加することでナノホール底に C o と C u の合金の核を析出させた。引き続き、- 0 . 5 V、- 1 . 2 V の電圧を各々 2 0 秒、0 . 1 秒交互に印加させてナノホール底に C o、C u の積層膜を成長させて、図 7 (a) に示すナノ構造体を作製した。

【 0 0 9 0 】

ここで - 0 . 5 V の電圧印加時は電解電位の小さい C u のみ電着され、- 1 . 2 V 印加時には濃度の濃い C o が主に電着され、結果として積層膜となった。

そして、本実施例のナノ構造体の上部に電極を付け、金属下地層と上部電極間の抵抗の磁場依存性を調べたところ、負の磁気抵抗変化を示した。

以上のことから本発明がパターニングされた磁気センサーとして利用可能なことが分かる。

【 0 0 9 1 】

実施例 3

本実施例においては、パターニングされた N b からなる導電層 1 5 を石英基板 1 3 上に形成したアルミナナノホールの作製と、細孔 1 2 への酸化物の充填を行った。

【 0 0 9 2 】

膜厚 1 0 0 n m のパターニングされた N b からなる導電層 1 5 が配置された石英基板 1 3 上に A l 膜 2 1 を 5 μ m 蒸着したものを使用した (図 2 (a))。

次にリソグラフィーにより A l 膜 2 1 の表面に、ハニカム (六角格子) 状に凹

部を作製した。この時各凹部の間隔を 3 0 0 n m にし、凹部の深さは 1 0 0 n m 程度に作製した。

【 0 0 9 3 】

次に、実施例 1 と同様に陽極酸化を行い、細孔 1 2 (ナノホール) を基板 1 3 上に形成した。但し、この時電解質は 0 . 3 M のりん酸溶液とし、電圧は 1 4 0 V に設定し、陽極酸化終了は図 4 の C の電流減少から充分経過した時点とした。その後ポアワイド処理を 7 5 分施した。

【 0 0 9 4 】

上記ポアワイド処理まで終了した試料を、 6 0 ℃ に保持した硝酸亜鉛 0 . 1 M の水溶液中で、白金の対向電極と共に浸して A g / A g C l 標準電極に対して - 0 . 8 V の電圧を印加することでナノホール内に Z n O の結晶を成長させた。

【 0 0 9 5 】

そして F E - S E M でこの試料の表面を観察したところ、細孔 1 2 は規則的に配列しており、図 7 (b) に示したような N b からなるパターンニングされた導電層 1 5 上の細孔内にのみ Z n O が成長していることが分かった。

【 0 0 9 6 】

本実施例の結果より、特定の陽極酸化アルミナナノホール内に Z n O を埋め込めることがわかった。

Z n O は発光体や蛍光体として機能し、また周囲のアルミナと誘電率が異なるので、本発明が光デバイスに利用可能なことが分かる。

【 0 0 9 7 】

この Z n O 部分に紫外線を照射してフォトルミネッセンスを測定した。その結果、基板上部からのフォトルミネッセンス観測では 5 0 0 n m を中心に 4 0 0 ~ 7 0 0 n m のブロードな発光が見られたが、基板横方向からのフォトルミネッセンス観測では 6 0 0 n m 近辺から長波長の発光が低減していた。このように、充填物がない細孔と、充填物のある細孔とを規則性高く配列することにより、基板の第 1 の主面に対し垂直な方向と、基板の第 1 の主面に対し平行な方向とで、観測 (出力) される発光波長の強度を変えることのできるデバイスを得ることができる。

【0098】

これは、ZnOが埋められていない規則化アルミナナノホール層部分が2次元フォトリソ結晶の機能を有しており、長波長領域にフォトリソバンドが形成されたためと考えられる。

【0099】

実施例4

本実施例においては、実施例1と同様に陽極酸化することによりアルミナナノホールを作製した。ただし、基板13は石英基板であり、基板13上にNbをスパッタで成膜し、リフトオフ法によりパターニングして図8の導電層15とした。また陽極酸化はシュウ酸0.3M中40Vで行った。導電層15がNbから構成されている場合は図4の①の様に単調に減少していくので、図4中のBでの電流値（定常酸化電流）の10分の1になった時点で陽極酸化を終了した。そして実施例1と同様にポアワイド処理まで終了した。

【0100】

上記の試料を、硫酸コバルト5%、ホウ酸2%のメッキ浴中でAC電圧5V、電着時間3秒でCo電着を施すことで、ナノホール12内に図8に示すように触媒微粒子82を電着した。

【0101】

そしてFE-SEMで電着した試料の断面を観察したところ、導電層15上のアルミナ絶縁層の内部にはNbを主成分とする導電パス14が形成されていた。そして導電層15上の細孔（ナノホール）12の底部にのみCo微粒子（触媒微粒子82）が電着されていた。また、電着前に試料を500℃の水素中で1時間アニールしておく、Co電着の均一性が向上していた。これは還元アニールにより導電パスの導電性が改善された為と考えられる。

【0102】

引き続き2% C_2H_4 98%Heの混合ガスの雰囲気中750℃で1時間の熱処理を施すことで、前記触媒微粒子82からカーボンナノチューブ81を成長せしめた。

【0103】

試料のFE-SEM観察したところ、図8に示すように、カーボンナノチューブ81が触媒微粒子82が配置された細孔（ナノホール）内から選択的に成長していることを確認した。カーボンナノチューブ81の直径は数nm～数10nmであった。

【0104】

本カーボンナノチューブ81に対向して、1mm離れた位置に蛍光体を有するアノード83を設け、真空装置内に設置し、アノードに1kVの電圧を印加したところ、蛍光体の蛍光とともに、電子放出電流が確認された。

これにより、本実施例のカーボンナノチューブデバイスは目的の部分にだけ電子放出点を有する良好な電子放出体として機能しうることを確認できた。

【0105】

以上の実施例の結果から、本発明は下記の利点を得ることができた。

所望領域のナノホールにのみ選択的に電着等を施すことは、電子デバイスやフォトリソグラフィデバイスを作製していく上で非常に有効である。

【0106】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明により以下の効果がある。

すなわち、陽極酸化を用いて、細孔を有する構造体を形成する場合には、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Wを含有する金属などの導電層のパターニングによつて、該パターニング領域上のナノホール内部にのみ導電パスを形成できる。さらには、その導電パスを利用して所望領域のナノホール内部にのみ内包物を形成することができる。これを用い量子効果デバイスや電気化学センサー、光デバイス、磁気デバイス、超伝導デバイスなどを実現できる。

【0107】

これらは、陽極酸化アルミナナノホールをさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。

本発明の微小構造体は、それ自体機能材料として使用可能であるが、さらなる新規な微小構造体の母材、モールドなどとして用いることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の構造体を示す概念図である。

【図 2】

本発明の構造体の製造方法の工程を示す概念図である。

【図 3】

陽極酸化装置を示す概略図である。

【図 4】

本発明の構造体の製造方法における陽極酸化時の電流プロファイルを示す図である。

【図 5】

本発明の構造体の製造方法における陽極酸化過程の状態を示す断面図である。

【図 6】

本発明の構造体の細孔内部に内包物を挿入した状態を示す断面図である。

【図 7】

本発明の構造体の細孔内部に内包物を挿入した状態を示す断面図である。

【図 8】

本発明のカーボンナノチューブデバイスの一例を示す概略図である。

【図 9】

従来の A 1 板上の陽極酸化アルミナナノホールを示す概略図である。

【符号の説明】

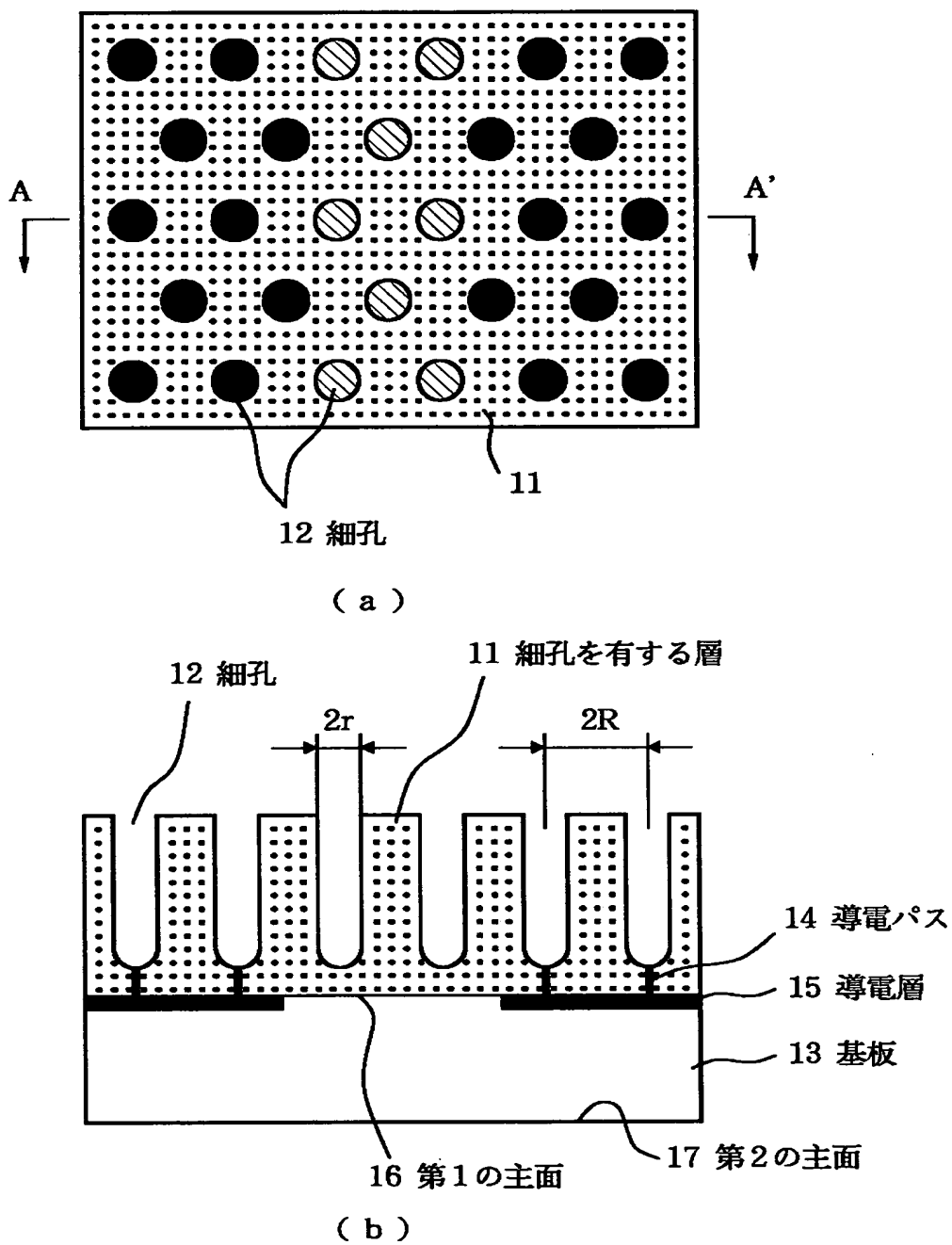
- 1 1 細孔を有する層
- 1 1 a アルミナナノホール層
- 1 2 細孔
- 1 2 a ナノホール
- 1 3 基板
- 1 4 導電バス
- 1 5 導電層
- 1 6 第 1 の主面
- 1 7 第 2 の主面

- 1 8 細孔底部
- 2 1 アルミを主成分とする層
- 2 2 バリア層
- 2 3 内包物
- 3 1 A 1 板
- 4 0 恒温槽
- 4 1 試料
- 4 2 カソード
- 4 3 電解質
- 4 4 反応容器
- 4 5 電源
- 4 6 電流計
- 4 7 試料ホルダー
- 6 1 金属基板
- 6 2 表面酸化層
- 8 1 カーボンナノチューブ
- 8 2 触媒微粒子
- 8 3 アノード

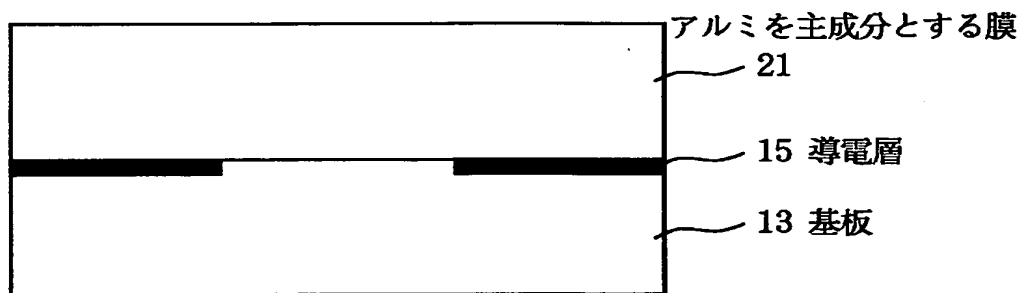
【書類名】

図面

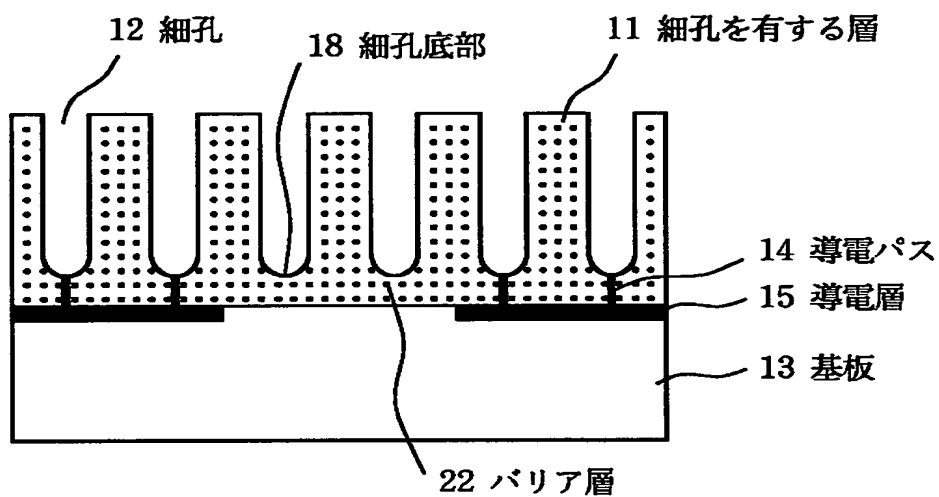
【図1】



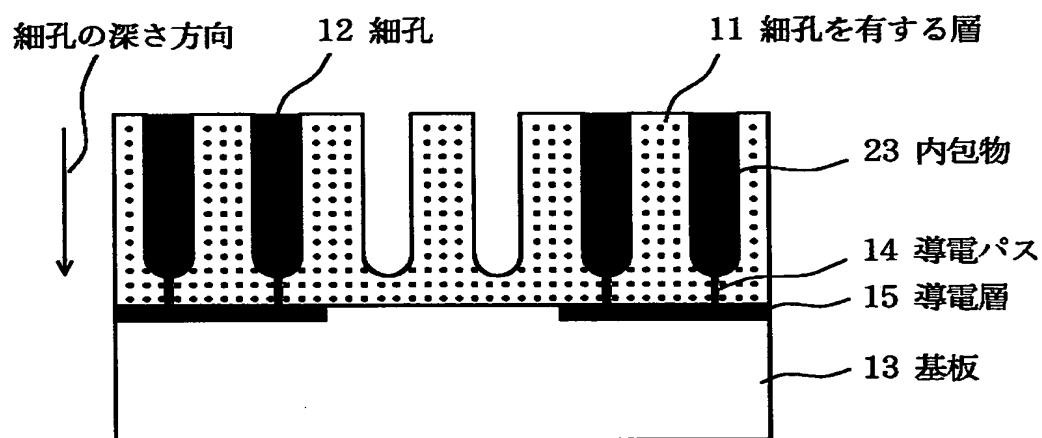
【図2】



(a)

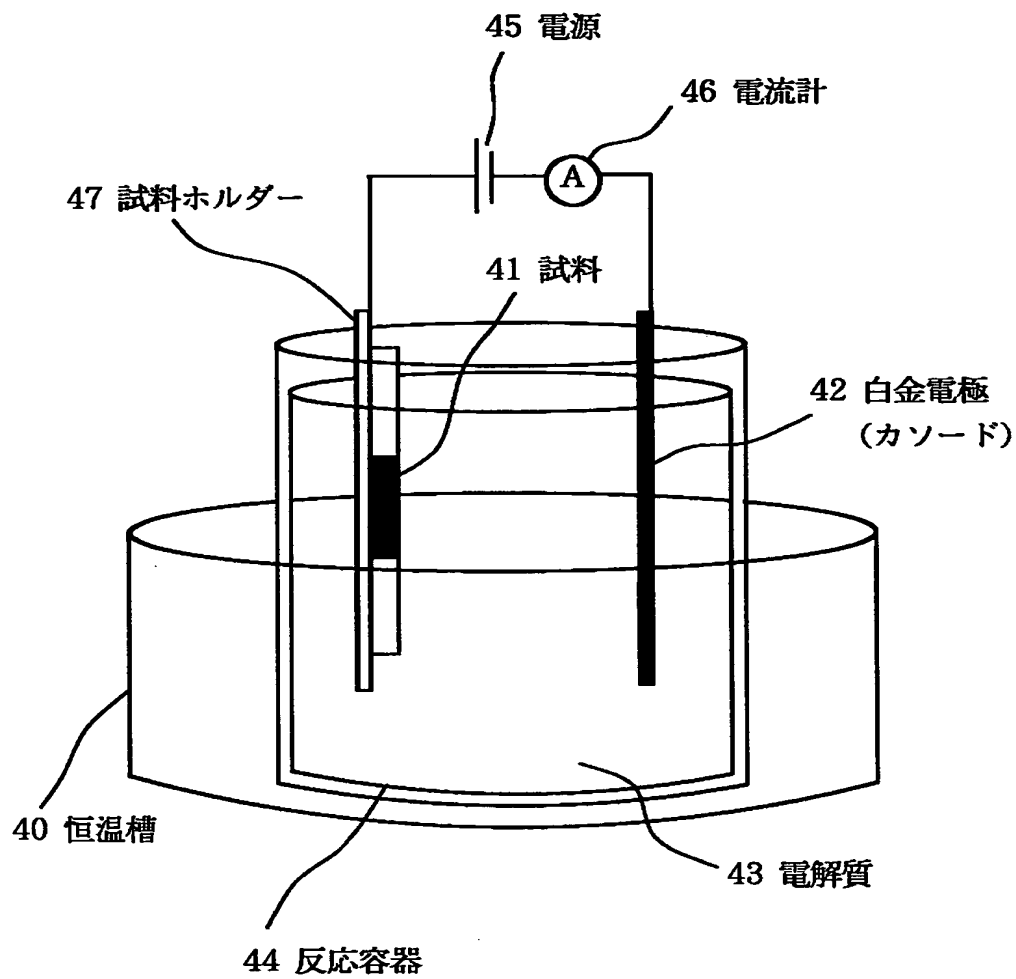


(b)

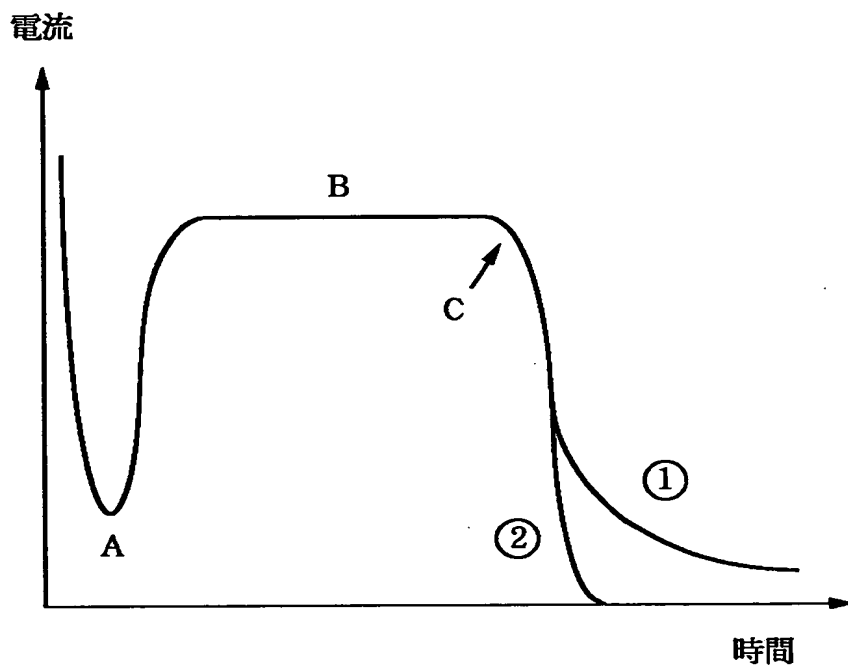


(c)

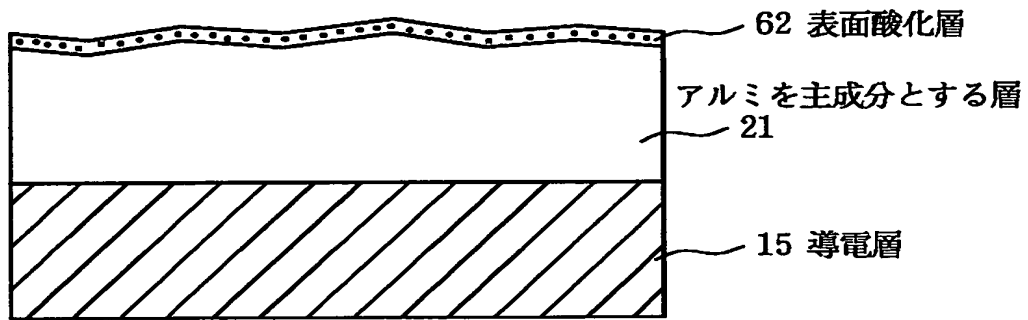
【図 3】



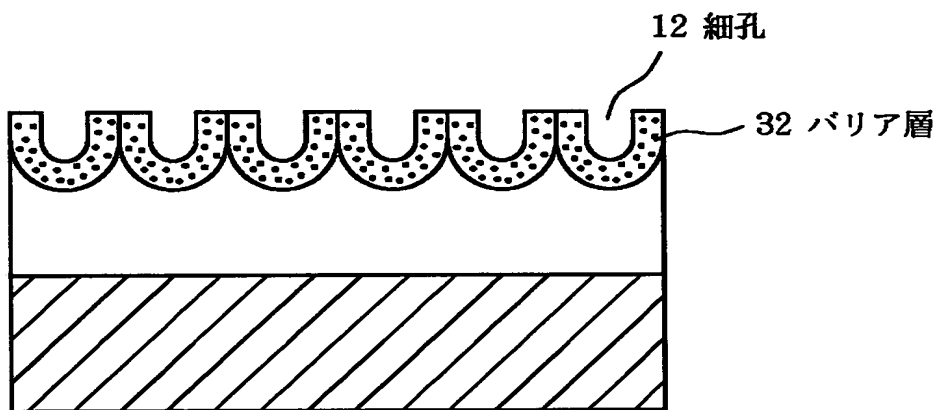
【図 4】



【図 5】

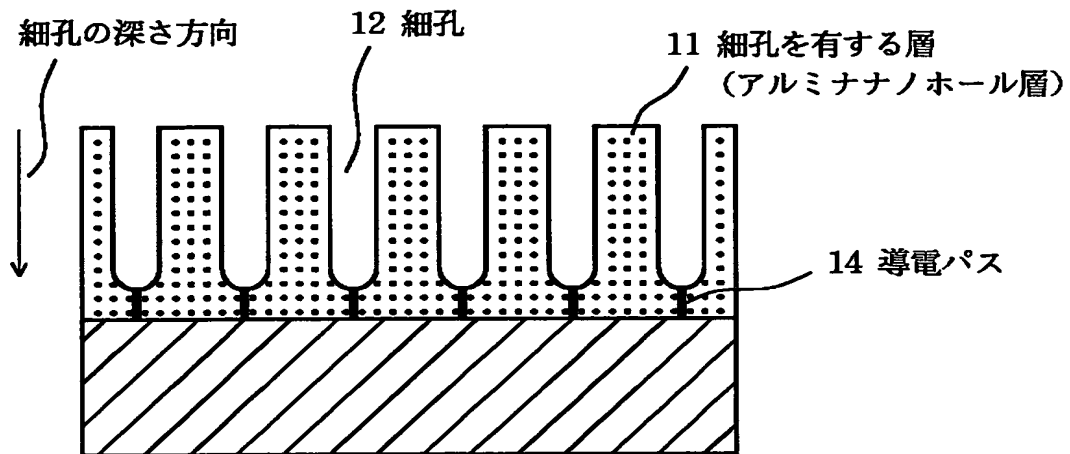


(a)

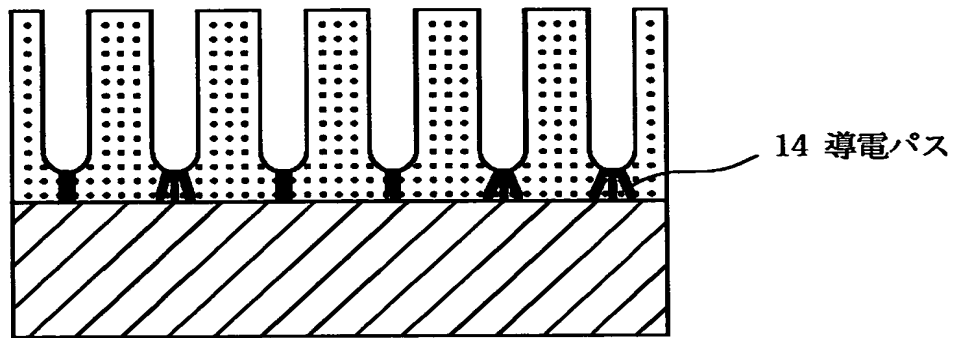


(b)

【図 6】

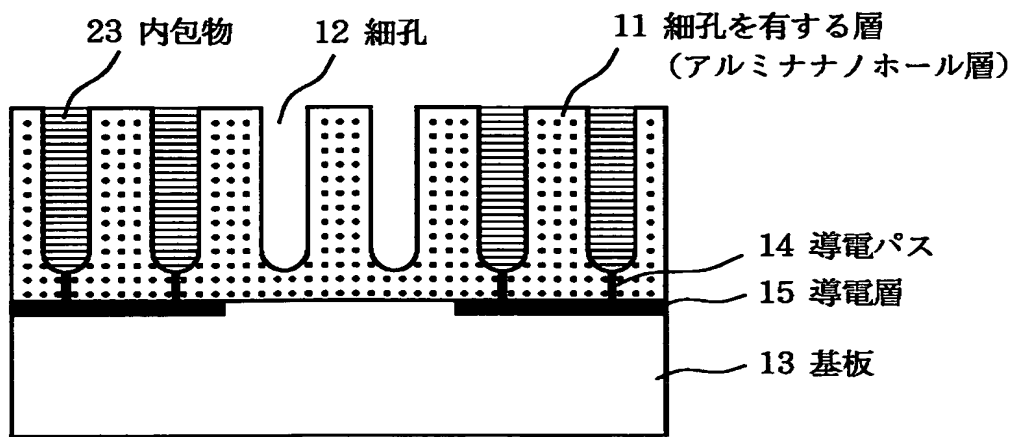


(c)

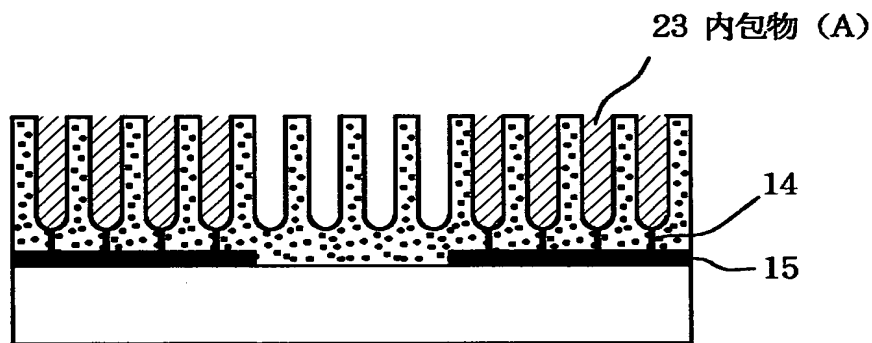


(d)

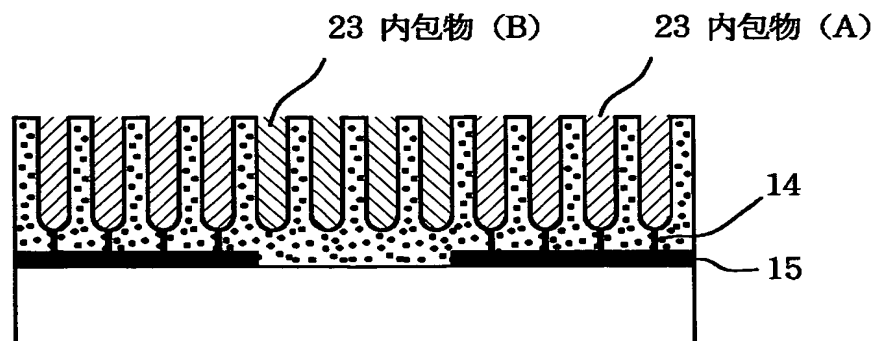
【図 7】



(a)

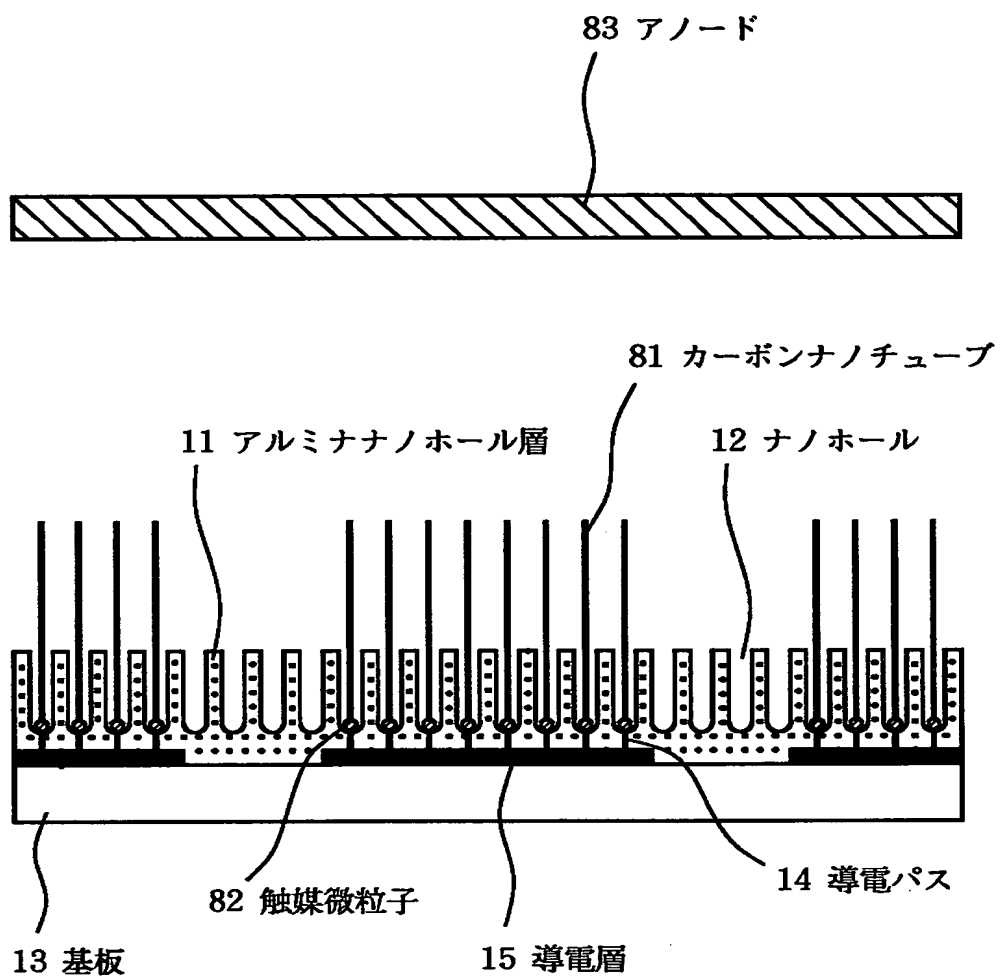


(b)

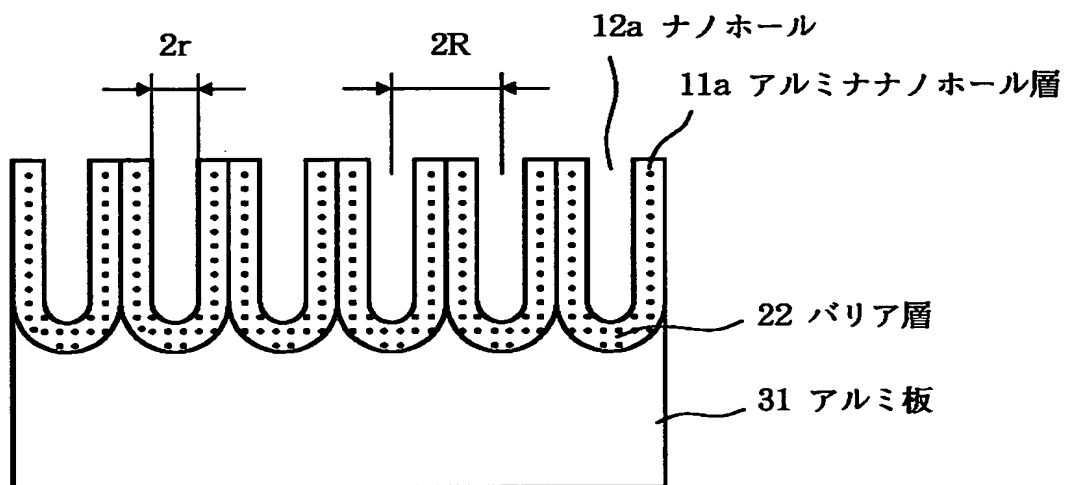


(b)

【図 8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナノホール内部にのみ導電パスを形成し、その導電パスを利用して特定領域のナノホール内部にのみ内包物を形成した微小構造体を提供する。

【解決手段】 a) 基板 1 3 と、 b) 基板の表面に、互いに間隔を置いて配置された複数の導電層 1 5 と、 c) 複数の導電層と、複数の導電層間に位置する基板の表面とを覆う酸化アルミニウムを主成分とする層と、 d) 酸化アルミニウムを主成分とする層に配置された複数の細孔 1 2 とを有する構造体であって、複数の細孔 1 2 が複数の導電層 1 5 上および複数の導電層間に位置する基板の表面 1 6 上に、酸化アルミニウムを主成分とする層の一部を介して配置されており、導電層上に位置する細孔の底部と導電層との間に配置された酸化アルミニウムを主成分とする層の一部が導電層を構成する材料を含む。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 6 6 7 7 3
受付番号	5 0 0 0 1 1 2 3 7 4 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 9 月 7 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100069017
【住所又は居所】	東京都豊島区北大塚 2 丁目 1 1 番 5 号 平和堂ビル 4 0 3 号室 渡辺特許事務所
【氏名又は名称】	渡辺 徳廣

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社